

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-027927

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

F01N 3/20  
 B01D 53/34  
 B01D 53/56  
 B01D 53/81  
 F01N 3/08  
 F01N 3/28

(21)Application number : 2001-211713

(71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD  
MEIDENSHA CORP

(22)Date of filing : 12.07.2001

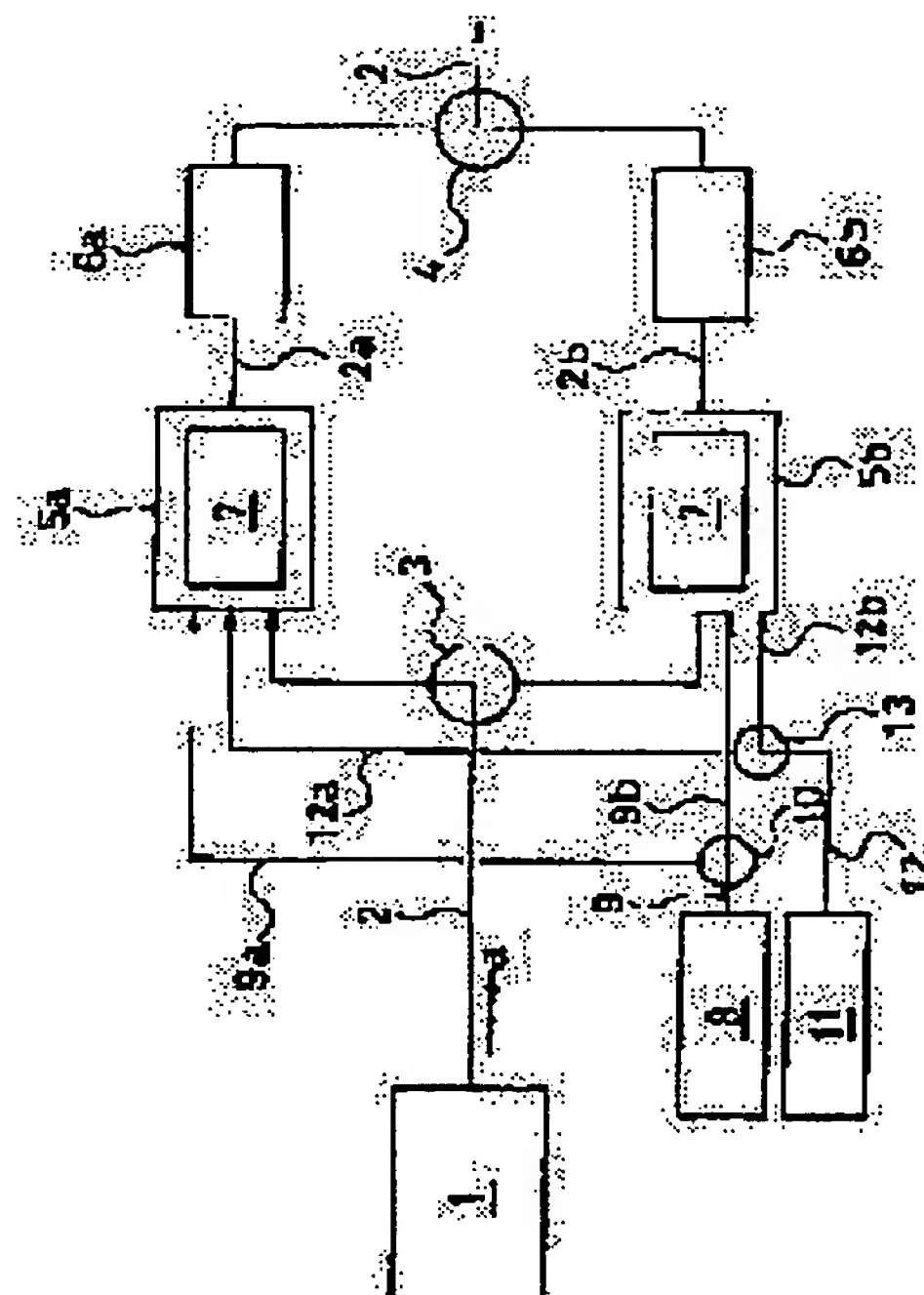
(72)Inventor : MURATA KAZUTOSHI  
MIYATAKE NAOMASA  
EGUCHI KOICHI  
OGAWA YUJI

## (54) NITROGEN OXIDE PURIFYING DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate discharge of sulfur oxide taken in a nitrogen oxide absorbent.

SOLUTION: A nitrogen oxide purifying device is formed that a material 7 effecting occlusion of NO<sub>x</sub> in exhaust gas is incorporated in a nitrogen oxide purifying tower 5. When a poisoning material, such as a sulfur oxide in exhaust gas, is separated away from the occlusion material 7, fuel (b) and air (c) are directly introduced in the nitrogen oxide purifying tower 5, and the poisoning material is separated from the occlusion material under fuel rich state by its combustion heat.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-27927

(P2003-27927A)

(43)公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
F 0 1 N 3/20		F 0 1 N 3/20	B 3 G 0 9 1
			E 4 D 0 0 2
B 0 1 D 53/34	Z A B	3/08	A
53/56		3/28	3 0 1 C
53/81		B 0 1 D 53/34	1 2 9 B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-211713(P2001-211713)

(22)出願日 平成13年7月12日(2001.7.12)

(71)出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(71)出願人 000006105

株式会社明電舎

東京都品川区大崎2丁目1番17号

(72)発明者 村田 和俊

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船

株式会社玉野事業所内

(74)代理人 100066865

弁理士 小川 信一 (外2名)

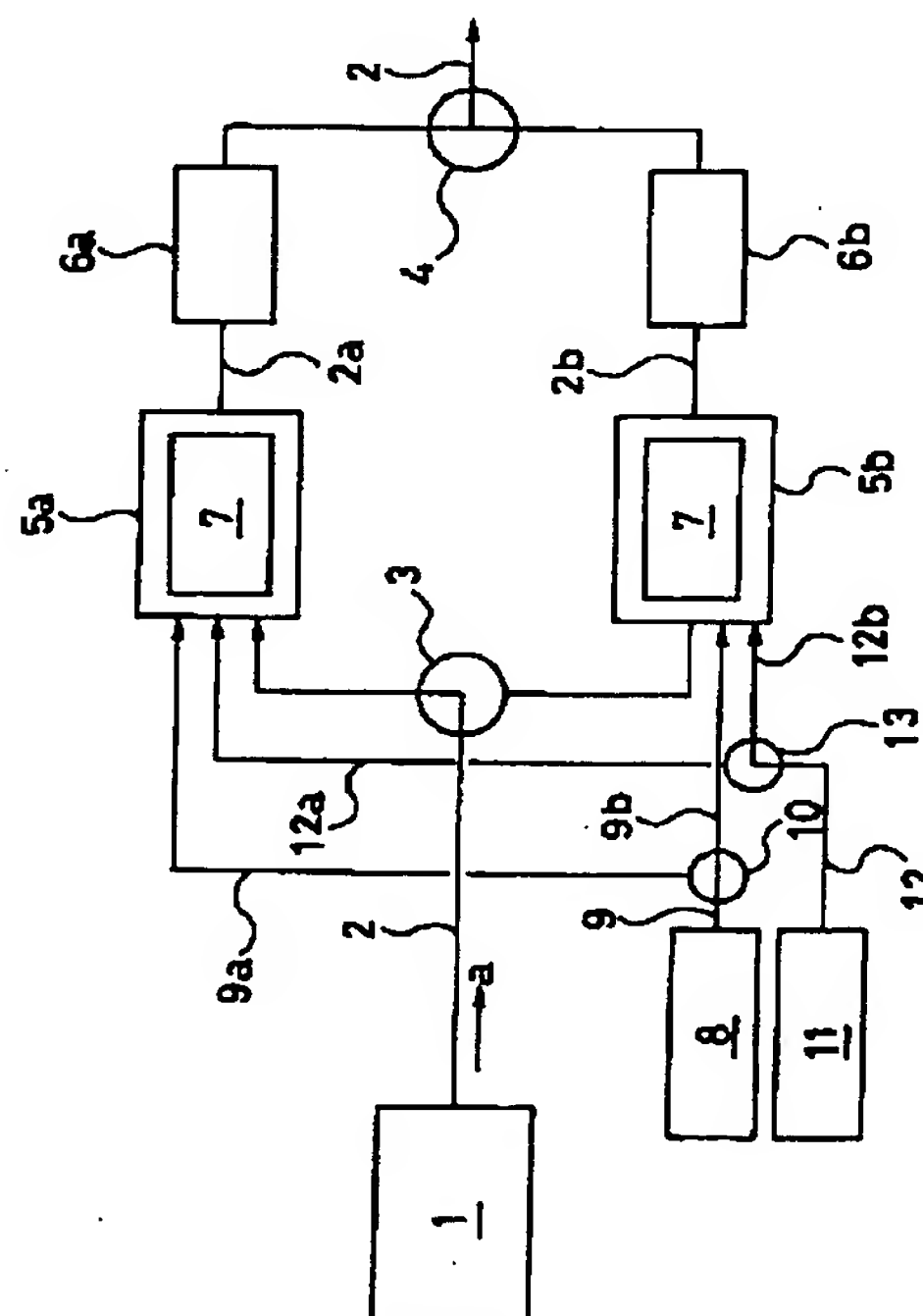
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素酸化物浄化装置

(57)【要約】

【課題】窒素酸化物吸収材に取り込まれた硫黄酸化物の放出を容易にする。

【解決手段】排ガス中のNO<sub>x</sub>を吸蔵する材料7を、窒素酸化物浄化塔5に組み込んだ窒素酸化物浄化装置である。排ガス中の硫黄酸化物などの被毒物質を前記吸蔵材7から離脱させるに際して、前記窒素酸化物浄化塔5に燃料b及び空気cを直接導入し、燃料リッチ下でその燃焼熱により被毒物質を吸蔵材7から離脱させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の窒素酸化物を吸蔵する材料を、窒素酸化物浄化塔に組み込んだ窒素酸化物浄化装置において、排ガス中の硫黄酸化物などの被毒物質を前記吸蔵材から離脱させるに当たり、前記窒素酸化物浄化塔に燃料及び空気を直接導入し、燃料リッチ下でその燃焼熱により被毒物質を前記吸蔵材から離脱させることを特徴とする窒素酸化物浄化装置。

【請求項2】 窒素酸化物浄化塔に燃料及び空気を導入するに当たり、その比率を理論空燃比より燃料リッチとし、窒素酸化物を還元雰囲気曝し、窒素酸化物を無害の窒素と酸素に還元して放出させ、更には高温域で被毒物質を放出させることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素酸化物及び高濃度の硫黄酸化物を含む燃焼ガスから大気汚染物質である窒素酸化物を効率的に浄化する窒素酸化物浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、リーンバーンエンジンから排出される排ガス中の窒素酸化物を浄化する方法として、窒素酸化物吸収材と貴金属触媒とを組み合わせた新しい窒素酸化物浄化システムが造られた。

【0003】この窒素酸化物浄化システムは、リーンバーン時には、窒素酸化物を窒素酸化物吸収材に吸収し、リッチバーン状態になると、窒素酸化物を窒素酸化物吸収材から放出し、貴金属触媒により窒素酸化物を浄化する、というものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、排ガス中に硫黄酸化物が共存する場合には、硫黄酸化物が窒素酸化物よりも強く窒素酸化物吸収材に取り込まれ、硫黄酸化物を容易に放出させることができない。窒素酸化物の吸収と放出とを繰り返して行く間に、硫黄酸化物が窒素酸化物吸収材に蓄積し、窒素酸化物の吸収量が極端に低下する。

【0005】軽油は、0.05wt%程度の硫黄分を含むために、排ガス中には、数十ppmの硫黄酸化物が存在する。重油燃料の場合には、その排ガス中に、更に多くの硫黄酸化物が存在する。従来の吸蔵窒素酸化物を放出させる条件では、これらの窒素酸化物吸収材に取り込まれた硫黄酸化物を放出させることはできない。

【0006】本発明は、係る従来の問題を解消するためになされたものであり、その目的とするところは、窒素酸化物吸収材に取り込まれた硫黄酸化物を容易に放出させることができる窒素酸化物浄化装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明は、次のように構成されている。

【0008】(1) 排ガス中の窒素酸化物を吸蔵する材料を、窒素酸化物浄化塔に組み込んだ窒素酸化物浄化装置において、排ガス中の硫黄酸化物などの被毒物質を前記吸蔵材から離脱させるに当たり、前記窒素酸化物浄化塔に燃料及び空気を直接導入し、その燃焼熱により被毒物質を前記吸蔵材から離脱させることを特徴とする窒素酸化物浄化装置。

10 【0009】(2) 窒素酸化物浄化塔に燃料及び空気を導入するに当たり、その比率を理論空燃比より燃料リッチとし、窒素酸化物を還元雰囲気曝し、窒素酸化物を無害の窒素と酸素に還元して放出させ、更には高温域で被毒物質を放出させることを特徴とする(1)記載の窒素酸化物浄化装置。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を用いて説明するが、図1は本発明に係る窒素酸化物浄化装置の概略図である。

20 【0011】図1に示すように、エンジン1から排出された排ガスaは、排ガスライン2を通過して大気中に放出されるのであるが、排ガスライン2は、前後2つの3方弁3、4の間の部分が2つのラインに別れ、その一方の分岐ライン2aには、窒素酸化物浄化塔(以下、NO<sub>x</sub>浄化塔という)5aおよび脱硫装置6aがこの順に設けられ、他の一方の分岐ライン2bには、NO<sub>x</sub>浄化塔5bおよび脱硫装置6bがこの順に設けられている。これらNO<sub>x</sub>浄化塔5a、5bには、各々窒素酸化物吸蔵材(以下、NO<sub>x</sub>吸蔵材という)7が組み込まれている。

30 【0012】一方、燃料タンク8に接続している燃料供給管9は、切替弁10の所で分岐し、その一方の燃料供給管9aは、NO<sub>x</sub>浄化塔5aに接続し、他方の燃焼供給管9bは、NO<sub>x</sub>浄化塔5bに接続している。

【0013】同様に、コンプレッサー11に接続している空気供給管12は、切替弁13の所で分岐し、その一方の空気供給管12aは、NO<sub>x</sub>浄化塔5aに接続し、他方の空気供給管12bは、NO<sub>x</sub>浄化塔5bに接続している。

40 【0014】しかして、図2に示すように、窒素酸化物(以下、NO<sub>x</sub>という)、及び硫黄酸化物(以下、SO<sub>x</sub>という)を含む排ガスaがNO<sub>x</sub>浄化塔5aに導かれている時は、NO<sub>x</sub>浄化塔5aでは、NO<sub>x</sub>の吸蔵が行なわれ、NO<sub>x</sub>浄化塔5bでは、NO<sub>x</sub>の還元が行なわれている。

【0015】すなわち、NO<sub>x</sub>浄化塔5aでは、排ガス中のNO<sub>x</sub>とSO<sub>x</sub>とがNO<sub>x</sub>吸蔵材7に取り込まれる。すなわち、SO<sub>x</sub>は、硫酸塩の形でNO<sub>x</sub>吸蔵材7に取り込まれる。浄化されたガスは、NO<sub>x</sub>浄化塔5aから大気中に放出される。

50 【0016】一方、NO<sub>x</sub>浄化塔5bには、燃料タンク

8から燃料bが供給され、更に、コンプレッサー11から空気cが供給されて燃焼する。その際、その比率を理論空燃比より燃料リッチとする。NO<sub>x</sub>浄化塔5b内が昇温すると、NO<sub>x</sub>吸蔵材7に吸蔵されていたNO<sub>x</sub>およびSO<sub>x</sub>が気相中に放出される。

【0017】すなわち、排ガス中のSO<sub>x</sub>は、硫酸塩の形でNO<sub>x</sub>吸蔵材7に取り込まれるが、この硫酸塩は、高温・低酸素分圧下で不安定となる。プロパンなどの燃料bを過剰に加えた燃焼排ガス中に、NO<sub>x</sub>吸蔵材7を曝すと、硫酸塩が分解し、気相中に放出される。また、燃料過剰下において、NO<sub>x</sub>吸蔵材7から放出されたNO<sub>x</sub>は、窒素と酸素に還元される。

【0018】更に、NO<sub>x</sub>吸蔵材7から放出されたSO<sub>x</sub>は、NO<sub>x</sub>浄化塔5bの下流に配置した脱硫装置6bによって処理される。こうして浄化されたガスは、配管2を通過して大気中に放出される。

【0019】NO<sub>x</sub>吸蔵材7からSO<sub>x</sub>が離脱すると、NO<sub>x</sub>の吸蔵量が回復する。そこで、2つの3方弁3、4を切り換え、第1の排気ライン2aと第2の排気ライン2bとを交互に使用する。

【0020】

【実施例】（実施例）

#### 1. 試料作製

窒素酸化物吸蔵材の担体としては、γ-アルミナを用いた。塩化白金酸とオキシ硝酸Zrを溶解させた水溶液中にγ-アルミナを投入した。この水溶液を120℃で蒸発乾固させた後、400℃の大気中で熱分解させた。更に、水素中で焼成（800℃×5h）することにより、窒素酸化物吸蔵材を作製した。この窒素酸化物吸蔵材の粉末を一辺が約1mmのサイコロ状（立方体形）に成形し、窒素酸化物吸蔵放出特性評価用の試料とした。

#### 【0021】2. 特性評価

上記試料の特性試験は、高温の燃焼排ガス雰囲気模擬した環境として、小型の電気炉、及び5000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> -10%CO<sub>2</sub> -Arを用いて硫黄酸化物離脱特性を調べた。図3にその実験装置を示す。

【0022】試料10gを小型電気炉20の石英管21（内径10mm）に投入後、石英管21内にArガスをフローしながら300℃まで昇温した。温度が安定した後、1500ppm NO-100ppm SO<sub>2</sub> -10.5%O<sub>2</sub> -Arガスを流量600cc/minで試料dに供給した。

【0023】供給開始後30分間、試料を通過したガスの窒素酸化物濃度は、ほぼ0ppmであり、100%の窒

素酸化物除去率を示した。30分間の窒素酸化物吸蔵量は、吸蔵材1g当たり $1.0 \times 10^{-4}$  NO<sub>x</sub>モル/g-catであった。

【0024】次に、試料へ供給するガスを5000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> -Arに切り換え、吸蔵窒素酸化物の放出を行なった。この吸蔵及び放出を数十回繰り返した。50回目の吸蔵量は、 $7.0 \times 10^{-5}$  NO<sub>x</sub>モル/g-catまで低下した。

【0025】そこで、850℃まで昇温し、5000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> -10%CO<sub>2</sub> -N<sub>2</sub>ガスを試料に供給し、硫黄酸化物の離脱を行なった。再び、300℃での窒素酸化物の吸蔵を行なったところ、30分間の窒素酸化物吸蔵量は、 $1.0 \times 10^{-4}$  NO<sub>x</sub>モル/g-catとなり、初期の性能に回復した。図4にその特性を示す。

【0026】なお、図3中、22はNO<sub>x</sub>中和槽、23はNO<sub>x</sub>アナライザ、24はガスクロマトグラフ、25はArポンベ、26はC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ポンベ、27はNOポンベ、28はCO<sub>2</sub>ポンベ、29はSO<sub>2</sub>ポンベ、30はO<sub>2</sub>ポンベ、31はN<sub>2</sub>ポンベ、32は流量制御バルブを示している。

【0027】

【発明の効果】上記のように、本発明は、排ガス中の窒素酸化物を吸蔵する材料を、窒素酸化物浄化塔に組み込んだ窒素酸化物浄化装置において、排ガス中の硫黄酸化物などの被毒物質を前記吸蔵材から離脱させるに当たり、前記窒素酸化物浄化塔に燃料及び空気を直接導入し、燃料リッチ下でその燃焼熱により被毒物質を前記吸蔵材から離脱させるので、窒素酸化物吸蔵材に取り込まれた硫黄酸化物を容易に放出させることができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る窒素酸化物浄化装置の概略図である。

【図2】本発明に係る窒素酸化物浄化装置の作用説明である。

【図3】NO<sub>x</sub>吸収放出特性評価装置の概略図である。

【図4】NO<sub>x</sub>除去率の時間変化を示す図である。

【符号の説明】

5 窒素酸化物浄化塔

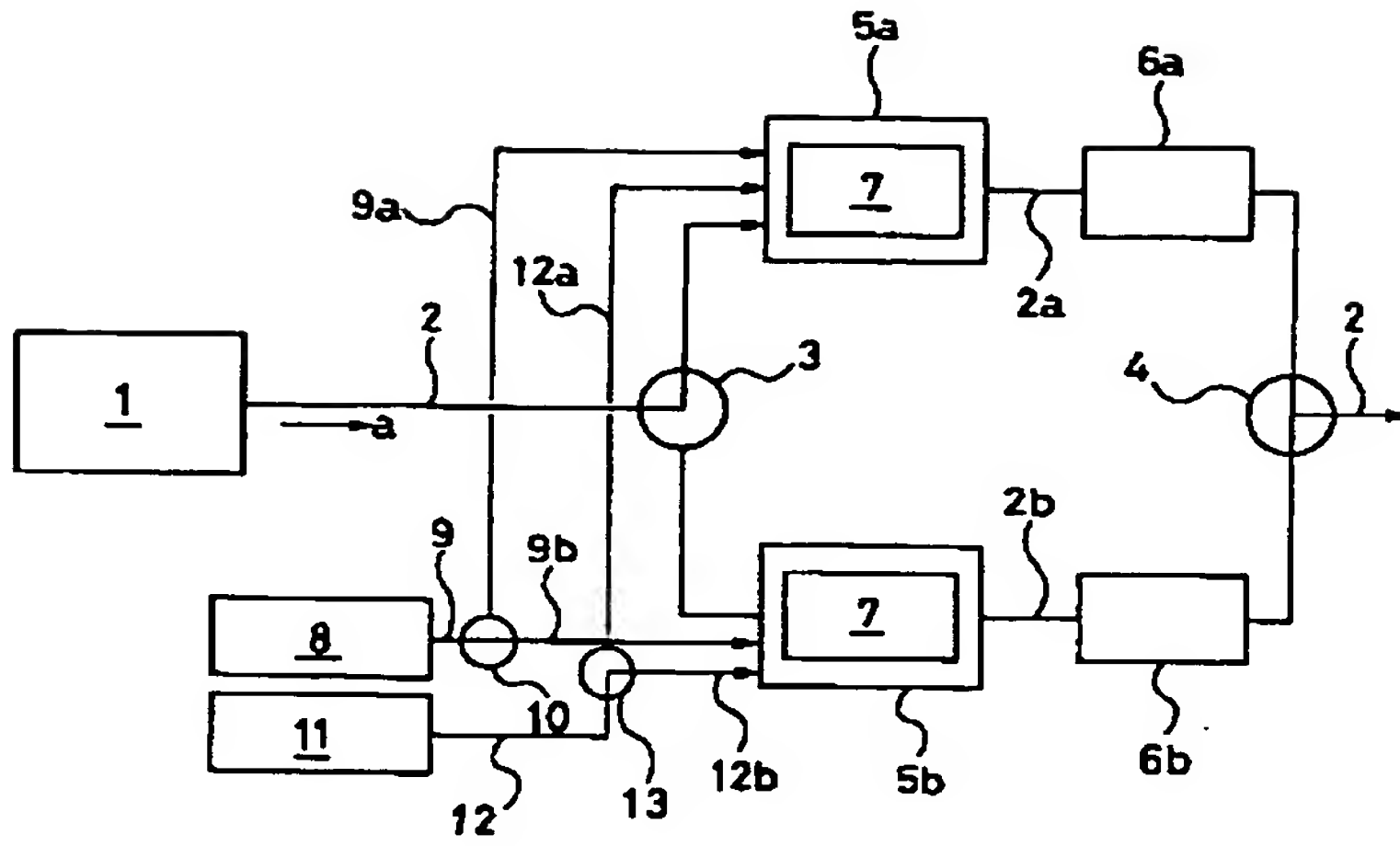
7 排ガス中の窒素酸化物を吸蔵する材料

b 燃料

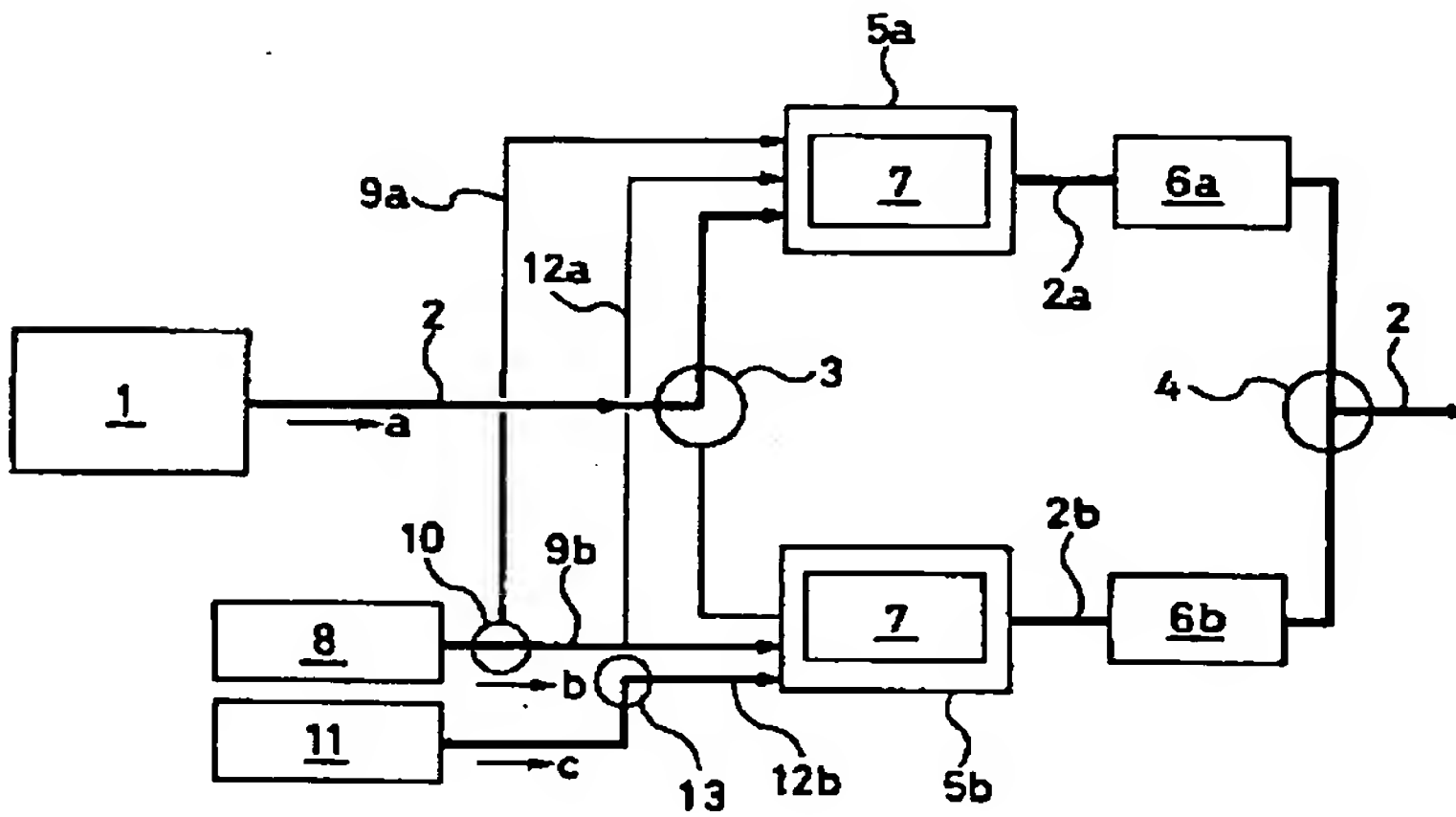
c 空気



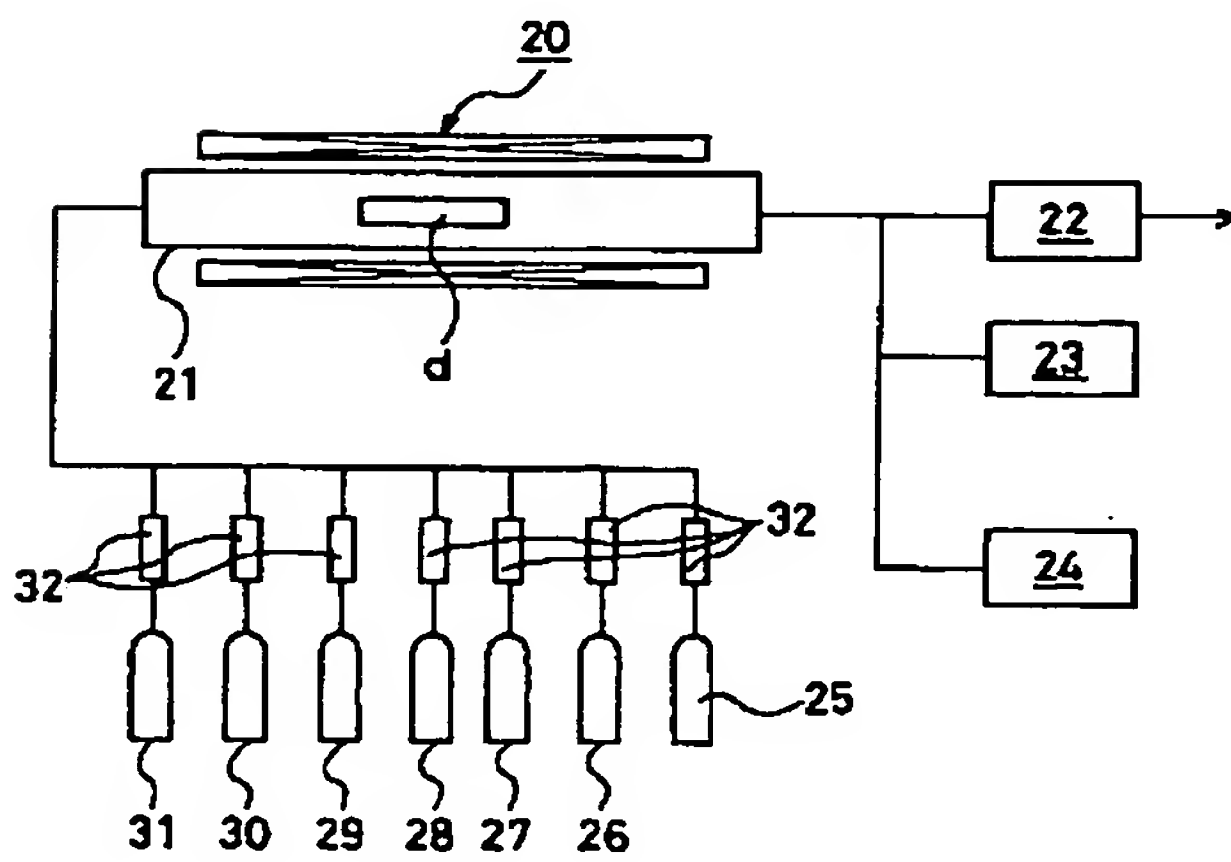
【図1】



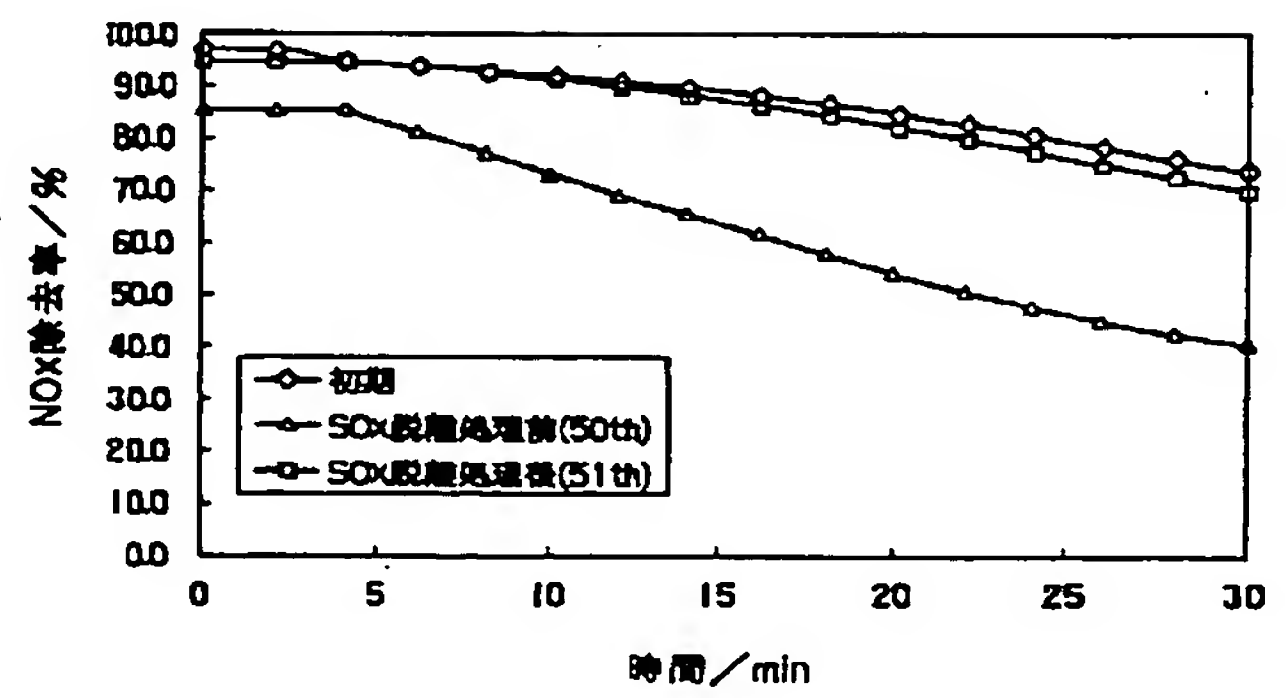
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
F 0 1 N	3/08	B 0 1 D 53/34	Z A B
	3/28		1 2 9 A
	3 0 1		
(72) 発明者 宮武 直正		(72) 発明者 小川 裕治	
岡山県玉野市玉 3 丁目 1 番 1 号 三井造船		東京都品川区大崎 2 丁目 1 番 17 号 株式会	
株式会社玉野事業所内		社明電舎内	
(72) 発明者 江口 浩一		F ターム (参考) 3G091 AA12 AB06 BA11 BA14 CA18	
京都府宇治市五ヶ庄官有地 京大職員宿舎		CA22 DC01 FC01	
931		4D002 AA02 AA12 AC10 BA04 BA05	
		BA06 CA07 DA25 DA26 DA46	
		DA56 EA04 EA08	